

文章编号: 0254 - 5357(2014)03 - 0305 - 07

# 铅锌矿床地质样品的 Ge 同位素预处理方法研究

朱传威<sup>1,2</sup>, 温汉捷<sup>1\*</sup>, 樊海峰<sup>1</sup>, 张羽旭<sup>1</sup>, 刘洁<sup>1,2</sup>, 杨涛<sup>3</sup>, 王光辉<sup>4</sup>  
(1. 中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;  
3. 南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 江苏 南京 210093;  
4. 四川省核工业地质调查院, 四川 成都 610061)

**摘要:** 目前 Ge 同位素研究主要局限于地球有机质(煤等)、火成岩及陨石样品, 作为 Ge 重要储库之一的铅锌矿床, 其 Ge 同位素的研究涉及较少。铅锌矿床样品中 Ge 的化学分离及提纯是 Ge 同位素研究的基础。本文详细考察了陨石样品中 Ge 同位素预处理方法(分离和提纯)对铅锌矿石样品的适用性。阴离子条件实验说明, 目前普遍采用的离子交换树脂单柱法虽然对铅锌矿样品中 Fe、Se 等元素的剔除效果理想, 但无法有效剔除其中的 Zn, 当 Zn/Ge 比值大于 3 时, 样品必须经过阳离子交换树脂柱作进一步处理剔除 Zn。通过对闪锌矿标准样品、锌矿石标准样品的条件实验以及实际闪锌矿样品对条件结果的验证显示, 当闪锌矿的称样量为 0.15 g 左右时, 仅需将前人对玄武岩等样品 Ge 同位素处理方法中阴离子树脂洗脱酸(1.4 mol/L 硝酸)的用量 6 mL 调整为 10 mL, 而阳离子树脂洗脱方法保持不变, 此方法即满足闪锌矿样品 Ge 同位素的化学分离和提纯要求。样品经过本文推荐的阴阳离子交换树脂双柱法处理后, 主要干扰元素(Fe、Zn、Se、Ni)及基质元素的剔除率接近 100%, Ge 的回收率优于 99%。而前人对玄武岩等样品的 Ge 同位素处理方法中, 主要干扰元素(Fe、Zn、Se、Ni)及基质元素的剔除效果亦较好, 但 Ge 的回收率仅为 97.3%, 比本文推荐方法的 Ge 回收率要差。利用 MC-ICP-MS 对 Ge 化学分离和提纯后的富乐铅锌矿床闪锌矿样品的检验结果显示, 测试过程中未见同质异位素以及可能的多原子离子影响, 样品中 Ge 同位素符合质量分馏定律, 经过调整后的阴阳离子交换树脂双柱法满足闪锌矿样品的 Ge 同位素测试要求。

**关键词:** Ge 同位素; 闪锌矿; 分离提纯; 预处理方法

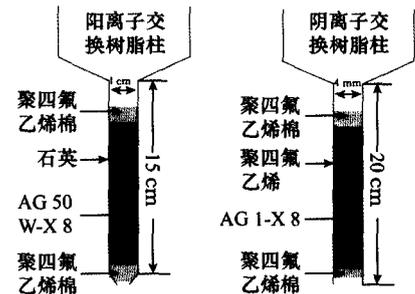
**中图分类号:** P614.431; P578.23

**文献标识码:** A

随着多接收器电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)技术的成熟, 近年来国际上出现了对非传统稳定同位素(包括 Ge、Mo、Cd、Fe、Cu 等元素的同位素)研究的热潮, 并取得了一些重要的学术成果。目前, Ge 同位素的研究主要集中于陨石和部分地球样品(包括煤、火山岩等), 以解释星云演化<sup>[1-4]</sup>、深部地球演化<sup>[5]</sup>、现代海洋演化<sup>[6]</sup>和含 Ge 煤矿成因<sup>[7]</sup>等方面。前人对云南临沧含 Ge 煤矿床

的 Ge 同位素研究表明, 褐煤样品的 Ge 同位素组成及 Ge 含量由矿床底部至浅部呈现出规律性的变化<sup>[7]</sup>, 暗示褐煤样品的 Ge 同位素组成可以预测 Ge 在煤矿中的富集空间, 这显示出 Ge 同位素在矿床学研究中具有较好的潜力。然而, 作为 Ge 主要工业来源之一的铅锌矿床, 目前还没有关于其 Ge 同位素的研究报道。

目前, Ge 同位素测试的主要手段是使用 MC-



收稿日期: 2014-01-06; 接受日期: 2014-02-18

基金项目: 中国科学院矿床地球化学国家重点实验室“十二五”项目群(SKLOGD-ZY125-070); 中国科学院国家外国专家局创新团队国际合作伙伴计划“陆内成矿作用研究团队”(KZZD-EW-TZ-20); 国家自然科学基金(40930425, 41173026, 41173029)

作者简介: 朱传威, 在读博士, 从事同位素地球化学研究。E-mail: z10105128@163.com。

通讯作者: 温汉捷, 博士, 研究员, 从事矿床学及同位素地球化学研究。E-mail: wenhanjie@vip.gyig.ac.cn。

ICP-MS 和热电离质谱(TIMS)等仪器,所使用的质量歧视校正方法包括 SSB 法(Sample Standard Bracketing)、内标法(加入 Ga 的同位素标准)和双稀释剂法(Double Spike)<sup>[8]</sup>。在测定含 Ge 铅锌矿石样品的 Ge 同位素比值前,必须对样品中的 Ge 进行化学分离和提纯,以剔除<sup>70</sup>Zn 对<sup>70</sup>Ge 和<sup>74</sup>Se 对<sup>74</sup>Ge 以及其他基质及离子团的影响(表1)。目前文献报道的 Ge 分离和纯化方法主要有离子交换树脂单柱法<sup>[4,7-9]</sup>、离子交换树脂双柱法<sup>[5-6]</sup>和四氯化碳提取法<sup>[11]</sup>。由于利用四氯化碳提取 Ge 的过程中易形成挥发性的 GeCl<sub>4</sub>,因此,此方法近年来被放弃而采用离子交换树脂法。相比较而言,离子交换树脂单柱法操作过程简单,被多数实验室所采用。然而,对于铅锌矿石样品,Ge 主要富集在闪锌矿中<sup>[10]</sup>,其 Zn、Fe 等元素含量极高,单柱法可能无法有效地剔除样品中的 Zn、Tl、Ti 等干扰元素<sup>[6]</sup>。因此,对于矿石样品,须采用离子交换树脂双柱法方能满足矿石样品中 Ge 同位素的分离和纯化要求。其中,主要检测元素的测试仪器有:Ge 含量采用 ICP-MS 测定,由于 Ge 的离子势较高(762.1 kJ/mol),导致 Ge 离子化率不高,需进行外标校正 Ge 含量;Se 高含量样品由澳实分析检测(广州)有限公司(方法代码:ME-ICP02)测定,而 Se 低含量样品采用原子荧光光谱仪测定;Fe 含量由澳实分析检测(广州)有限公司(方法代码:ME-ICP02)测定。

表1 Ge 同位素质谱分析过程中可能的同质异位素、多原子离子的干扰

Table 1 Major potential interferences for Ge isotopes

质量数	Ge (%)	Se (%)	Zn (%)	可能的分子离子干扰
70	20.55		0.62	<sup>54</sup> Fe <sup>16</sup> O 等
72	27.37			<sup>56</sup> Fe <sup>16</sup> O 等
73	7.67			<sup>56</sup> Fe <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H 等
74	36.74	0.87		<sup>57</sup> Fe <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H, <sup>58</sup> Ni <sup>16</sup> O 等
76	7.67	9.02		<sup>60</sup> Ni <sup>16</sup> O 等

本文结合文献[6]对陨石样品中 Ge 同位素预处理的方法,通过对 JMC-Ge 和闪锌矿标准样品混合物进行方法探讨,总结出了一套铅锌矿石样品的 Ge 同位素预处理方法,以期望为 Ge 同位素应用于铅锌矿床提供基础,从而将 Ge 同位素应用于铅锌矿床以追踪 Ge 的来源、富集机制等信息,并为这些铅锌矿床的形成提供成矿物质来源、沉淀机制及矿体预测等方面新的认识。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及测量参数

ELAN DRC-e 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 PerkinElmer 公司)。仪器工作条件为:十字交叉雾化器、Scott 双通道雾室、2 mm 石英进样管,其射频(RF)功率为 1500 W。由于 Ge 为半金属元素,其电离效率较低,因此配制 JMC 的 Ge 标准溶液对测试结果进行校正。测试样品中 Ge 以及其他元素(除 Se)的含量。

Neptune plus 型多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS,美国 Thermo 公司)。仪器工作条件为:射频(RF)功率 1300 W,进样速率 100 μL/min,样品和标准溶液均采用 3 blocks(每个 blocks 包含 30 cycles)。样品和标准均为 1% 的硝酸介质,采用标准-样品-标准匹配法(SSB)校正质量分馏,以 JMC Ge 标准为 Ge 的同位素标准。

电感耦合等离子体光谱仪(ICP-AES,美国 Varian 公司),测试由澳实分析检测(广州)有限公司(方法代码:ME-ICP02)完成。查明阴离子树脂每一步所洗涤的元素以及基质元素剔除效果。部分元素检出限:Se 为 >0.05 mg/L,Fe 为 >0.01 mg/L,Ni 为 >0.01 mg/L。

AFS-810 型原子荧光光谱仪(北京吉天仪器有限公司)。仪器工作条件为:灯电流 80 mA,负高压 300 V,炉温 200℃,Ar 载气流量 400 mL/min,屏蔽气流量 1000 mL/min,样品流量 2 mL/min。主要测试 Se 低含量的样品,Se 测试精度小于 0.01 μg/L。

### 1.2 离子交换树脂和主要试剂

阴离子交换树脂:AG1-X8(100~200目)。

阳离子交换树脂:AG50W-X8(200~400目)。

离子交换柱:15 mL(美国 Savillex 公司),4.0 mm(内径)×6.3 mm(外径)×20 cm(长度),柱子材料为聚四氟乙烯。

Ge 标准溶液:(1000±3) mg/L,Johnson Matthey Company(JMC)产品。

Se 标准溶液:(1000±3) mg/L,美国标准技术研究(NIST)产品。

硝酸为亚沸蒸馏,1.4 mol/L、0.14 mol/L 硝酸和 1 mol/L 氢氟酸均为经过亚沸二次蒸馏。

实验用水为超纯水。

### 1.3 样品制备及溶解方法

闪锌矿标准样品:GBW 07237(锌矿石)和 GBW 07270(闪锌矿)。

Ge 同位素矿石样品储备液:称取 0.4 g 的 GBW 07270(闪锌矿)和 0.5 g GBW 07237(锌矿石),分别置于 15 mL 聚四氟乙烯消解罐中,GBW 07237 标准样品

中加入一定量的Ge和Se的标准溶液,GBW 07270标准样品中仅加入一定量的Ge标准溶液,再加入一定量的亚沸硝酸,密封消解罐后置于电热板上加热至样品完全溶解。打开消解罐,将样品置于电热板上蒸干(电热板温度设定为90℃),最后分别定容至30 mL和5 mL,介质为1 mol/L氢氟酸,备用。

1.4 预处理方法的验证及改进

取4份2 mL锌矿石标准样品储备液,分别按照文献[6]的预处理步骤设计条件试验,并收集流经树脂的各种洗液,由ICP-AES测定,以确定各种洗液所洗脱的元素以及剔除率。同时,取两份2 mL闪锌矿标准样品储备液,按照上述条件实验的结果,选取最佳体积洗脱液进行验证并测试Ge回收率。将过完阴离子树脂的闪锌矿储备液混合并蒸干,加入10 mL 0.14 mol/L硝酸,按照文献[6]的预处理步骤设计条件实验。

2 条件实验设计

2.1 阴离子树脂条件实验

本文结合文献[6]对陨石样品的Ge同位素预处理方法设计条件实验,条件实验的实验步骤见表2(1#~4#样品为锌矿石标准样品,5#和6#样品为闪锌矿标准样品)。其中文献[6]推荐的方法中,1 mol/L氢氟酸的洗脱量为5 mL,超纯水的洗脱量为2 mL,1.4 mol/L硝酸洗脱量为6 mL,但是样品上柱液体积未介绍(步骤同表2中1#样品)。考虑到纯的闪锌矿样品中Fe、Ni等基质元素含量过低,可能导致仪器的测试结果产生误差。因此,1#~4#样品选用锌矿石标准样品。同时,根据1#~4#样品Ge的回收率以及基质元素的剔除效果设计闪锌矿的条件实验(样品5#和6#)。条件实验的设计结果见表2。条件实验中,每步洗脱液均进行收集并蒸干,加入10 mL 1%硝酸,以备测试。

表2 参照文献[6]设计的阴离子树脂条件实验

Table 2 The designed condition experiment of anion exchange resin according to literature [6]

流程及各物质用量 (mL)	文献[6]的用量 (mL)	1#样品 (锌矿石)	2#样品 (锌矿石)	3#样品 (锌矿石)	4#样品 (锌矿石)	5#样品 (闪锌矿)	6#样品 (闪锌矿)	备注
阴离子树脂	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	-
1.4 mol/L 硝酸	10	10	10	10	10	10	10	洗涤
超纯水	4	4	4	4	4	4	4	洗涤
1 mol/L 氢氟酸	10	10	10	10	10	10	10	平衡
引入样品量	2	2	2	2	2	2	2	-
1 mol/L 氢氟酸	5	5	10	5	10	5	5	洗涤
超纯水	2	2	2	2	2	2	2	洗涤
1.4 mol/L 硝酸	6	6	10	10	6	10	6	收集

2.2 阳离子树脂条件实验

为对比阳离子各条件实验对残留干扰元素的剔除效果及Ge回收率,将经过阴离子处理后的样品混合并蒸干,加入14 mL 0.14 mol/L硝酸。取2 mL条件液蒸干,加入10 mL 1%的硝酸用作ICP-MS元素分析,其他用作阳离子条件实验。同时,根据文献[6]设计条件实验,其条件实验具体设计情况见表3。

表3 参照文献[6]设计的阳离子树脂条件实验

Table 3 The designed condition experiment of cation exchange resin according to literature [6]

试验流程	文献[6]	7#样品	8#样品	9#样品	10#样品	11#样品
阳离子树脂(mL)	-	2	2	2	2	2
0.14 mol/L 硝酸(mL)	-	10	10	10	10	10
引入样品量(mL)	1.5	2	2	3	3	2
0.14 mol/L 硝酸(mL)	3	2	3	4	3	4

注:7#~11#样品为5#~6#样品(闪锌矿)经阴离子树脂处理后的混合液所配制的平行样品。

3 结果与讨论

3.1 阴离子树脂条件实验结果

阴离子条件实验的结果见表4。其中,1#~4#样品的测试方法采用ICP-AES,5#和6#样品中未经阴离子树脂化学分离的元素含量由ICP-AES测定,而5#和6#样品经过阴离子树脂化学分离的元素含量由ICP-MS和原子荧光光谱仪测定。为了更清晰地对比样品经阴离子处理前后的剔除效果,表4中各元素均采用元素总量表示(μg/g)。

由表4可见,5 mL和10 mL的1 mol/L氢氟酸的洗脱量对于Zn、Se和Fe的剔除率基本均为100%(其中Fe元素的剔除效果最好),且对Ge的回收率无影响,而1.4 mol/L硝酸洗脱量越大,Zn和Se被洗脱下来的量越大,Ge回收率亦高。为了更好地模拟闪锌矿样品,特选闪锌矿标准样品(GBW 07270),但考虑到闪锌矿标准样品Ge的推

荐值太低(6 μg/g),为降低仪器测量误差和化学处理过程中可能的污染,向样品中加入一定量的 Ge。同时,一般闪锌矿中 Ge 的含量在 50 ~ 100 μg/g<sup>[9]</sup>,为了更准确地模拟实际闪锌矿样品,根据实际 Ge 的加入量反算出闪锌矿中 Ge 含量为 53.43 μg/g。结合 1<sup>#</sup> ~ 4<sup>#</sup> 条件实验的结果设计条件实验,实验步骤见表 2。由 5<sup>#</sup> 和 6<sup>#</sup> 样品 Ge、Se、Zn 含量可见(Fe 含量 ICP-MS 数据中未给出),当进入树脂的样品中 Zn 含量越高,Zn 被洗脱下来的量亦越大,而 Se 含量低时,Se 被完全剔除。在 Ge 回收率上,当洗脱

用酸(1.4 mol/L 硝酸)的用量为 6 mL 和 10 mL 时,Ge 回收率为 98% 和 103%。这说明用 10 mL 1.4 mol/L 硝酸作为洗脱液方可将阴离子树脂中的 Ge 全部洗脱下来,其与文献[6]推荐的洗脱量有差别,而原因可能与样品性质及样品上柱液体积有关。

同时,由表 4 可见,经阴离子树脂处理后的闪锌矿标准样品中(5<sup>#</sup> 样品和 6<sup>#</sup> 样品),Zn 含量仍然较高(Zn/Ge 比值在 3.1 ~ 3.6 之间),必须对样品做进一步纯化,剔除样品中的 Zn。

表 4 阴离子树脂条件实验测试结果

Table 4 Analytical results for anion exchange resin condition experiment

流程及各物质的用量	1 <sup>#</sup> 样品 (闪锌矿)			2 <sup>#</sup> 样品 (闪锌矿)			3 <sup>#</sup> 样品 (闪锌矿)			4 <sup>#</sup> 样品 (闪锌矿)			5 <sup>#</sup> 样品 (闪锌矿)		6 <sup>#</sup> 样品 (闪锌矿)	
	Fe	Se	Zn	Se	Zn	Se	Zn									
引入样品总含量(μg/g)	699	103	945	699	103	945	699	103	945	699	103	945	0.4	75237	0.4	75237
1 mol/L 氢氟酸(mL)	704	99	894	705	99	890	708	99	897	738	96	921	-	-	-	-
超纯水(mL)	/	1.0	3.4	/	1.0	1.1	/	1.1	4.2	/	/	1.0	-	-	-	-
1.4 mol/L 硝酸(mL)	/	0.7	#	/	1.5	0.9	/	1.3	3.2	/	/	#	*	22.4	*	18.5
引入样品 Ge 总含量(μg/g)	513.8			513.8			513.8			513.8			6.05		6.05	
过阴离子树脂后 Ge 总含量(μg/g)	500.0			524.0			531.0			504.0			6.25		5.95	
Ge 回收率(%)	97.3			101.9			103.3			98.1			103.2		98.3	

注:“-”表示未测试,“/”表示低于 ICP-AES 检测限,“#”表示低于 ICP-MS 检测限,“\*”表示低于 AFS-810 型原子荧光光谱仪的检测限。所有经过阴离子树脂纯化的样品的 Ge 含量利用 ICP-MS 测定。样品 4 中过完阴离子树脂的 Fe 含量比过树脂前的 Fe 含量更高,可能是由于测量误差或者受到污染导致的。

### 3.2 阳离子树脂条件实验结果

条件实验的设计参照文献[6],其推荐样品上柱液体积为 1.5 mL,0.14 mol/L 硝酸的洗脱量为 3 mL。由表 4 可见,闪锌矿标准样品经过阴离子树脂化学分离后,样品中仅残留有 Zn 需要做进一步化学分离。因此,阳离子树脂仅监测 Ge 的回收率和 Zn 的剔除效果。因计算 7<sup>#</sup> ~ 11<sup>#</sup> 样品 Ge 回收率的需要,表 5 中列出样品中 Zn 和 Ge 的总量(即上柱液体积中 Ge 和 Zn 总含量以及收集液中 Ge 和 Zn 总含量)。由表 3 可见,样品上柱液体积与洗脱所需酸的体积成正比。当样品上柱液体积为 2 mL 时,用 2 mL、3 mL 和 4 mL 的 0.14 mol/L 硝酸洗脱的情况下,Ge 的回收率分别达 96.1%、97.7% 和 100.2%。因此,当上柱液体积为 2 mL 时,0.14 mol/L 硝酸洗脱的洗脱体积为 4 mL,Zn 的剔除率为 98.5%,而 Ge 回收率为 100.2%。Luais 等<sup>[2]</sup>的研究显示,样品中 Zn/Ge 比值低于 0.75 时,<sup>70</sup>Zn 对 <sup>70</sup>Ge 的干扰可以利用 <sup>68</sup>Zn 的强度而得到有效校正(<sup>70</sup>Zn/<sup>68</sup>Zn = 0.0329)。这说明,虽然经过阳离子树脂化学分离后样品中仍然有少量残留的 Zn (Zn/

Ge 比值低于 0.1),但其不影响 Ge 同位素的准确测定。

表 5 阳离子树脂条件实验结果

Table 5 Analytical results for cation exchange resin condition experiment

干扰元素剔除效果评价	7 <sup>#</sup> 样品	8 <sup>#</sup> 样品	9 <sup>#</sup> 样品	10 <sup>#</sup> 样品	11 <sup>#</sup> 样品
化学分离前 Zn 总量(μg/g)	7.16	7.16	10.74	10.74	7.16
化学分离后 Zn 总量(μg/g)	0.03	0.02	0.04	0.03	0.11
化学分离前 Ge 总量(μg/g)	1.50	1.50	2.25	2.25	1.50
化学分离后 Ge 总量(μg/g)	1.44	1.46	2.10	2.01	1.50
过完阳离子树脂后 Zn/Ge 比值	0.02	0.02	0.02	0.01	0.07
Ge 回收率(%)	96.1	97.7	93.3	89.3	100.2

### 3.3 干扰元素剔除情况

表 6 为闪锌矿标准样品(GBW 07270)经过阴阳离子化学提纯后主要元素的剔除情况。其中,储备液为闪锌矿消解后溶液中各元素的含量,而阳离子条件液为闪锌矿标准样品经过阴离子树脂处理后的液体。表 6 均为上柱液经过阴阳离子处理前后各元素的总量,其根据液体中各元素含量反算得出,利于

对比样品经过阴阳离子树脂处理前后各元素的剔除效果。其中,Se含量由原子荧光光谱测定,其他元素由ICP-MS测定。由表6可见,Zn、Se、Ni等潜在干扰元素的剔除率分别为99.999%、100.000%、99.980%;Co、Cu、Ga、As、Zr、Cd、In、W、Pb的剔除率均令人满意;Sb的剔除效果相对最差,平均剔除率

为95.7%。由于Fe元素在ICP-MS数据中未给出,但表4的结果已表明,其剔除效果为100%。因此,样品经过表2中3#样品及表3中11#样品相同的处理后(见表7),潜在干扰元素基本被剔除,Ge的总回收率为100%,满足了铅锌矿床闪锌矿样品中Ge同位素化学分离的要求。

表6 闪锌矿标准样品(GBW 07270)经阴阳离子处理后各元素平均值及阳离子条件实验结果

Table 6 Analytical results for standard sphalerite sample (GBW 07270) after chemical purification and separation of Ge isotope

实验过程及结果	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Zr	Cd	In	Sb	W	Pb
储备液含量( $\mu\text{g/g}$ )	59.1	5.2	120.4	75237	30.2	53.4	3.3	0.4	-	180.5	2.5	29.9	-	119
阴离子处理后含量( $\text{ng/g}$ )	18.6	3.3	62.8	21518.0	0.4	1499.8	69.6	*	41.5	336.4	25.2	6380.0	88.7	684.4
阳离子条件液含量( $\text{ng/g}$ )	5.5	1.1	24.9	7161.5	2.1	1499.8	17.9	*	7.5	60.8	3.5	1400.8	17.9	311.9
7#样品各元素含量	0.0	0.5	17.9	37.8	0.0	1442.0	15.5	*	1.0	/	/	545.8	0.0	13.4
8#样品各元素含量	0.1	0.8	11.0	25.3	0.1	1466.5	16.1	*	0.5	/	/	1081.6	2.1	12.7
9#样品各元素含量	0.0	1.0	15.2	48.7	0.2	2099.0	23.8	*	0.9	/	0.1	1810.0	1.8	22.9
10#样品各元素含量	0.0	1.5	14.7	38.3	0.1	2129.0	26.6	*	1.2	/	0.1	1553.9	1.1	24.1
11#样品各元素含量	0.2	1.4	12.2	112.2	0.1	1503.6	17.4	*	0.5	/	0.0	1256.5	5.3	18.3

注:储备液的元素含量是根据闪锌矿的标准样品推荐值换算,“-”表示没有推荐值,过阴离子树脂的样品元素含量为ICP-MS测试结果。“/”表示低于ICP-MS的检测限。“\*”表示低于AFS-810型原子荧光光谱仪的检测限。

表7 文献[6]推荐方法及本文推荐方法

Table 7 The recommended method of literature [6] and our improved method

实验流程(mL)	文献[6]	本文推荐方法	备注
阴离子树脂	1.8	1.8	-
1.4 mol/L 硝酸	-	10	洗涤
超纯水	-	4	洗涤
1 mol/L 氢氟酸	-	10	平衡
引入样品量	-	2	-
1 mol/L 氢氟酸	5	5	洗涤
超纯水	2	2	洗涤
1.4 mol/L 硝酸	6	10	收集
阳离子树脂	2	2	-
0.14 mol/L 硝酸	-	10	平衡
样品	1.5	2	收集
0.14 mol/L 硝酸	3	4	收集

注:“-”表示文献[6]中未作介绍。

### 3.4 实际闪锌矿样品的验证

选取云南富乐铅锌矿床闪锌矿样品3个,每个样品称样量为0.15g左右,按照上述溶样方法溶解样品并定容至5mL,介质为1mol/L氢氟酸。样品过阴离子树脂步骤同表2中的3#样品。将经过阴离子树脂处理后的样品蒸干并定容至2mL,介质为0.14mol/L硝酸。将准备好的样品过阳离子树脂,实验步骤同表3中的11#样品。将经过阳离子树脂处理后的样品蒸干并定容至3mL,介质为1%硝酸。取0.5mL稀释至10mL,利用ICP-MS测定样品中

干扰元素的剔除情况及Ge含量(见表8)。由表8结果可见,闪锌矿样品经阴阳离子处理后,Zn/Ge比值小于0.03,其他同质异位素和可能的多原子离子剔除效果均满足Ge同位素测定的要求。

将处理后的样品和JMC标准稀释至200ng/g,Ge同位素的质量歧视采用SSB方法校正,Ge同位素标准为JMC标准。样品测试在南京大学MC-ICP-MS(Neptune)上完成,采用膜去溶进样(型号:Aridus II),进样浓度为200ng/g,进样速率100 $\mu\text{L}/\text{min}$ ,能产生40V/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )的信号。测试过程中,考虑到样品中可能有残留的Zn和Se,通过 $^{68}\text{Zn}$ 校正 $^{70}\text{Zn}$ 对 $^{70}\text{Ge}$ 的干扰, $^{78}\text{Se}$ 校正 $^{76}\text{Se}$ 和 $^{74}\text{Se}$ 对 $^{76}\text{Ge}$ 和 $^{74}\text{Ge}$ 的干扰。测试结果见表9,其结果显示,样品中Ge同位素符合质量分馏定律,未见同质异位素及其他基质元素的干扰。

## 4 结语

本文详细考察了陨石样品中Ge同位素预处理方法对铅锌矿石样品的适用性,并对离子树脂分离和提纯中每一步所洗脱元素进行了详细调查。阴离子条件实验结果表明,虽然阴离子树脂对闪锌矿样品中的Fe、Se等干扰元素的剔除效果非常理想,但是不能完全剔除闪锌矿样品中的Zn,其Zn/Ge比值大于3,无法满足Ge同位素的测试要求。因此,必须利用阳离子树脂对样品中的Zn做进一步剔除。而

表8 实际闪锌矿样品分析结果

Table 8 Analytical results for actual sphalerite samples

样品编号	含量(μg/g)											
	Li	Be	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
1	0.222	-	-	-	0.011	0.003	0.009	0.319	2.148	-	103.218	10.118
2	0.200	-	-	-	-	-	-	0.345	2.547	-	86.742	2.692
3	0.202	-	-	-	0.099	0.003	-	0.408	2.583	-	99.506	4.873
样品编号	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Cs
1	0.044	-	-	0.083	-	0.012	-	0.002	-	-	57.548	0.000
2	0.035	-	-	-	-	-	0.001	-	-	-	154.951	0.000
3	0.040	-	-	0.001	0.010	-0.009	0.004	-	-	-	107.227	-
样品编号	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
1	-	0.004	0.001	0.000	-	-	-	-	0.000	0.001	0.000	-
2	-	0.005	0.003	0.000	-	-	-	-	0.000	-	0.000	-
3	-	0.002	-	-	-	-	-	-	0.000	-	0.000	0.000
样品编号	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Tl	Pb	Bi	Th	U	
1	0.000	-	0.001	-	0.000	1.928	-	1.462	-	-	0.002	
2	0.000	-	0.000	-	0.000	1.565	-	1.693	-	0.000	0.004	
3	0.000	-	-	-	0.000	3.621	-	1.987	-	-	0.003	

注：“-”表示低于 ICP-MS 的检测限。

表9 闪锌矿的 Ge 同位素组成

Table 9 Ge isotopic compositions of sphalerite samples

样品编号	$\delta^{74}\text{Ge}/^{70}\text{Ge}$	2SD	$\delta^{72}\text{Ge}/^{70}\text{Ge}$	2SD	$\delta^{73}\text{Ge}/^{70}\text{Ge}$	2SD
样品1	-2.61	0.35	-1.26	0.21	-2.00	0.27
样品2	-4.12	0.06	-2.03	0.02	-3.13	0.10
样品3	-1.91	0.44	-0.95	0.21	-1.49	0.32
JMC 标准	0.04	0.23	0.03	0.16	0.02	0.23

阳离子树脂的条件实验表明,样品经阳离子树脂处理后,样品中 Zn/Ge 比值小于 0.1,完全满足 Ge 同位素的测试要求。本文推荐的方法优于文献[6]推荐的方法,虽然两种方法对样品中 Ge 的同质异位素和基质元素的剔除率均能达到 100%,但在 Ge 的回收率方面,本文推荐的方法 Ge 的回收率优于 99%,而文献[6]推荐的方法 Ge 的回收率为 97.3%。

通过阴阳离子条件实验、实际闪锌矿样品验证以及 MC-ICP-MS 对实际闪锌矿样品的 Ge 同位素组成测定显示,样品中同质异位素以及可能的多原子离子的影响基本被剔除,且同位素测定过程中未见同质异位素及其他基质元素的干扰。因此,对于闪锌矿中 Ge 同位素的预处理方法仅需要对文献[6]中阴离子树脂部分的 1.4 mol/L 硝酸的洗脱量进行调整,调整后的方法干扰元素、基质元素的剔除率以及 Ge 的回收率完全满足 Ge 同位素的预处理方法要求。

致谢:感谢中国科学院地球化学研究所尹一凡、黄艳在样品测试过程中给予的指导和帮助。

## 5 参考文献

- [1] Hirata T. Isotopic variations of germanium in iron and stony iron meteorites [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(20): 4439-4448.
- [2] Luais B. Isotopic fractionation of germanium in iron meteorites: significance for nebular condensation, core formation and impact processes [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2007, 262(1): 21-36.
- [3] Shima M. Isotopic composition of germanium in meteorites [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1963, 68(14): 4289-4292.
- [4] Xue S, Yang Y L, Hall G S, Herzog G F. Germanium isotopic compositions in Canyon Diablo spheroids [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(3): 651-655.
- [5] Luais B. Germanium chemistry and MC-ICPMS isotopic measurements of Fe-Ni, Zn alloys and silicate matrices: Insights into deep Earth processes [J]. *Chemical Geology*, 2012, 334: 295-311.
- [6] Rouxel O, Galy A, Elderfield H. Germanium isotopic variations in igneous rocks and marine sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(13): 3387-3400.
- [7] Qi H W, Rouxel O, Hu R Z, Bi X W, Wen H J. Germanium isotopic systematic in Ge-rich coal from Linchang Ge deposit, Yunnan, Southwestern China [J]. *Chemical Geology*, 2011, 286: 252-265.
- [8] 朱传威,温汉捷,樊海峰,张羽旭,刘洁.非传统稳定同位素 Ge 的测试进展及其地质应用[J]. *岩石矿物学杂志*, 2014(待刊).

- [9] Green M D, Rosman K J R, De Laeter J R. The isotopic composition of germanium in terrestrial samples [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1986, 68(1): 15-24.
- [10] 张羽旭,朱传威,付绍洪,周国富,覃延荣,樊海峰,温汉捷. 川滇黔地区铅锌矿床中锗的富集规律研究[J]. *矿物学报*, 2012, 32(1): 60-64.

## Chemical Pre-treatment Methods for Measurement of Ge Isotopic Ratio on Sphalerite in Lead-Zinc Deposits

ZHU Chuan-wei<sup>1,2</sup>, WEN Han-jie<sup>1\*</sup>, FAN Hai-feng<sup>1</sup>, ZHANG Yu-xu<sup>1</sup>, LIU Jie<sup>1,2</sup>, YANG Tao<sup>3</sup>, WANG Guang-hui<sup>4</sup>

- (1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;  
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;  
3. State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, Nanjing University, Nanjing 210093, China;  
4. Sichuan Institute of Nuclear Geology, Chengdu 610061, China)

**Abstract:** Up to the present, main research of Ge isotopes has been carried out on organic, magmatic and meteoritic samples. Pb-Zn deposits are one of the most important reservoirs of Ge; however, there are few studies on Ge isotopes for these samples. Ge separation and purification for samples collected from Pb-Zn deposits are the basis of Ge isotope research. Therefore, the suitability for Pb-Zn ores of the Ge isotopic purification method established for meteoritic samples in details has been investigated. The results demonstrate that anion exchange resins single-column method for Pb-Zn ores can eliminate the potential interferences efficiently (including Fe, Se and other interfering matrix elements), but does not work for Zn as  $Zn/Ge > 3$ , indicating that further separation and purification by ion-exchange column are needed to eliminate Zn. Conditional experiments of standard samples (ores and sphalerite) and three sphalerite samples from the Fule deposits showed that adjusting the volume of anion exchange resin elution acid (1.4 mol/L,  $HNO_3$ ) from 6 mL to 10 mL and maintaining the method of cation exchange resin is suitable for Ge isotope purification. The results of anion/cation exchange resin two-column procedure indicate that the recovery of Ge was better than 99%, and the potential interferences on Ge isotopes (including Fe, Se, Zn and other interfering matrix elements) were almost 100% eliminated. Although the previous method has a good recovery of Ge (97.3%) and the potential interferences on Ge isotopes (including Fe, Se, Zn and other interfering matrix elements) were reduced to the negligible levels, the recovery is lower than the recommended method in this paper. Furthermore, the Ge isotopic composition of three sphalerite samples from the Fule deposit show that there are no signals coming from interfering elements and matrix elements, and the mass fractionation of Ge isotope followed the rule of mass-dependent fractionation. Overall, this modified method for Ge isotope measurement is suitable for sphalerite samples.

**Key words:** Ge isotopes; sphalerite; separation and purification; pre-treatment method